

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342513

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

A 6 1 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J 7327-4C

C 7327-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-114603

(22) 出願日 平成3年(1991)5月20日

(71) 出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72) 発明者 鈴木 一弘

東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コ  
ーセー研究所内

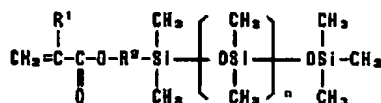
(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固形状組成物及びこれを含有する化粧料

(57) 【要約】

【構成】 (A) (イ) C<sub>16</sub>～C<sub>22</sub>の直鎖アルキル基を有するアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、(ロ)メチル(メタ)アクリレート及び(ハ)次の式(1)

【化1】



(1)

で表わされるシリコンマクロマーを共重合して得られる共重合物10～40重量%、(B)粘度20CS以下の直鎖状ジメチルポリシロキサン50～85重量%及び(C)融点75～125℃の固形状炭化水素2.5～20重量%からなる固形状組成物、並びにこれを含有する化粧料。

【効果】 この固形状組成物及び化粧料はべたつかず、なめらかでさっぱりとした使用感を有し、かつ高温安定性も良好である。

1

2

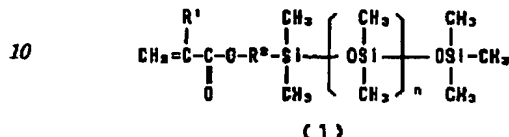
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 次の成分(A)、(B)及び(C)

- (A) 次の成分(イ)、(ロ)及び(ハ)を共重合して得られるアクリル-シリ  
 コーン系グラフト共重合物 10~40重量%
- (イ) 炭素数16~22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル  
 酸及び/又はメタクリル酸とのエステル 45~95モル%
- (ロ) メチルアクリレート及び/又はメチルメタクリレート 0~45モル%

(ハ) 次の一般式(1)

## 【化1】



〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup> はエーテル結合1個又は2個  
 で遮断されていてもよい直鎖又は分岐鎖状の炭素数1~10の飽和炭化水素基を  
 示し、nは15~25の数を示す〕

- で表わされるシリコンマクロマー 5~25モル%
- (B) 粘度が20センチストークス以下の直鎖状ジメチルポリシロキサン 50~85重量%
- (C) 融点が75~125℃の固形状炭化水素 2.5~20重量%
- からなる固形状組成物。

【請求項2】 請求項1記載の固形状組成物を含有する化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定のアクリル-シリ  
 コーン系グラフト共重合物と直鎖状ジメチルポリシロキ  
 サンと固形状炭化水素とからなる固形状組成物、及びこ  
 れを含有し、優れた使用感触と高温安定性を有する化粧  
 料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、化粧料は各種油剤やゲル化剤な  
 の基材を配合して調製されている。

【0003】 これらの基材のうち、シリコン油はべた  
 つきが少なくなめらかで伸びがよく、さっぱりとした感  
 触を有し、また潤滑性、撥水性に富むと共に無味・無臭  
 で皮膚安全性が高い等の優れた特徴を有することから、  
 様々な化粧料に応用されている。

【0004】 しかしながら、シリコン油は概して他の  
 化粧品用油剤との相溶性が悪く、シリコン油を均一に  
 溶解し安定に化粧料中に配合するのは困難であるという  
 欠点を有していた。特にシリコン油の特性を効果的に  
 発揮させるべく多量に含有せしめると、経時的に分離・  
 排出等の現象を招くという問題があった。

【0005】 そこで、ワックス等の固形油剤やゲル化剤  
 を併用することにより系を安定化する試みがなされてき  
 たが、これらの手段を用いても未だ充分な効果は得られ  
 ない。すなわち、ワックス類を併用した場合には、相溶

性も悪く、ワックスの析出が起こりやすくなると共に、  
 ワックス自身の性質が現われ、化粧料ベースとしてシリ  
 コーン油の特長であるなめらかで、さっぱりした感触を  
 損う事となり、シリコン油の特性を充分に活かした安  
 定性の良い製品を得ることは困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本出願人は上  
 記の問題を解決する目的で検討を行った結果、特定のア  
 クリル-シリコン系グラフト共重合物と低粘度シリコ  
 ーン油とからなるゲル組成物を見出し、先に特許出願し  
 た(特願平1-302363号)。しかし、このゲル組成物も高  
 温における安定性は未だ充分満足し得るものではなかつ  
 た。

【0007】 従って、シリコン油のようになめらかで  
 さっぱりとした使用感触を有し、高温安定性の良好な化  
 粧料の開発が望まれていた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 斯かる実情において、本  
 発明者は鋭意研究を行った結果、特定のアクリル-シリ  
 コーン系グラフト共重合物、直鎖状ジメチルポリシロキ  
 サン及び固形状炭化水素からなる固形状組成物がなめら  
 かで、さっぱりした感触を有し、高温安定性が良好であ  
 ること、更に、この固形状組成物を用いればシリコン  
 油と同様な優れた感触を有し、高温安定性に優れた化粧  
 料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】 すなわち、次の成分(A)、(B)及び(C)

- (A) 次の成分(イ)、(ロ)及び(ハ)を共重合して得られるアクリル-シリ  
 コーン系グラフト共重合物 10~40重量%

3

4

(イ) 炭素数16～22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル酸及び/又はメタクリル酸とのエステル 45～95モル%

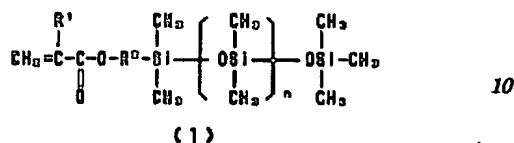
(ロ) メチルアクリレート及び/又はメチルメタクリレート 0～45モル%

(ハ) 次の一般式(1)

【0010】

☆【0011】

【化2】



〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup> はエーテル結合1個又は2個で遮断されていてもよい直鎖又は分岐鎖状の炭素数1～10の飽和炭化水素基を示し、nは15～25の数を示す〕

で表わされるシリコンマクロマー 5～25モル%

(B) 粘度が20センチストークス以下の直鎖状ジメチルポリシロキサン 50～85重量%

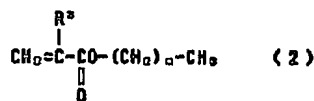
(C) 融点が75～125℃の固形状炭化水素 2.5～20重量%

からなる固形状組成物、及びこれを含有する化粧料を提供するものである。

【0012】本発明における成分(A)のアクリル-シリコン系グラフト共重合物を得るために用いられる成分(イ)のエステルは、炭素数16～22の直鎖アルキル基を有する高級アルコールとアクリル酸及び/又はメタクリル酸とを反応させることにより得ることができ、これは下記一般式(2)で表わされる。

【0013】

【化3】

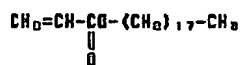
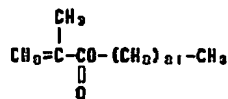
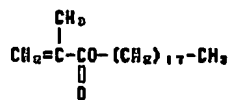


【0014】〔式中、R<sup>3</sup> は水素原子又はメチル基を示し、mは15～21の数を示す〕

【0015】この成分(イ)の具体例としては例えば、下記式のものが挙げられる。

【0016】

【化4】



【0017】また、成分(A)のアクリル-シリコン 50

系グラフト共重合物を得るために用いられる成分(ロ)のメチルアクリレート及びメチルメタクリレートは下記一般式(3)で表わされる。

【0018】

【化5】

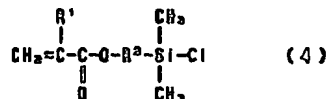


30 【0019】〔式中、R<sup>4</sup> は水素原子又はメチル基を示す〕

【0020】更に、成分(A)のアクリル-シリコン系グラフト共重合物を得るために用いられる成分(ハ)のシリコンマクロマーは前記一般式(1)で表わされるが、これは例えば下記一般式(4)

【0021】

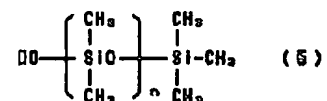
【化6】



【0022】〔式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は前記と同じ意味を有する〕で表わされる(メタ)アクリレート置換クロロシラン化合物と、下記一般式(5)

【0023】

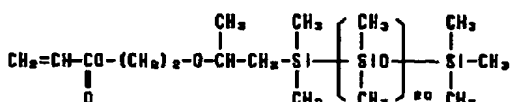
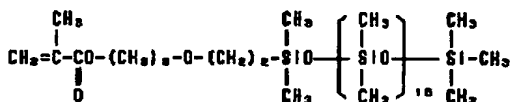
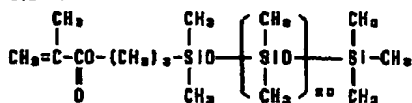
【化7】



【0024】〔式中、nは前記と同じ意味を有する〕で表わされる末端水酸基置換ジメチルポリシロキサンとを、常法に従い、脱塩酸反応させることにより得ることができる。これらのうち、特に好適に用いられるものの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0025】

〔化8〕



【0026】以上の成分（イ）、成分（ロ）及び成分（ハ）を共重合させて成分（A）のアクリル-シリコン系グラフト共重合物を得るには、成分（イ）を45～95モル％、好ましくは50～70モル％、成分（ロ）を0～45モル％、好ましくは20～30モル％、成分（ハ）を5～25モル％、好ましくは10～20モル％の割合で反応させる必要がある。

【0027】成分（イ）の割合が45モル％未満だと成分（C）との相溶性が悪くなって安定性に問題が生じ、95モル％を超えると成分（B）との相溶性が悪くなって安定性に問題が生じる。また、成分（ロ）の割合が45モル％を超えると成分（B）及び（C）との相溶性が悪くなって安定性に問題が生じる。更に、成分（ハ）の割合が5モル％未満だと成分（B）との相溶性が悪くなって安定性に問題が生じ、25モル％を超えると成分（C）との相溶性が悪くなって安定性に問題が生じる。

【0028】成分（A）を得るための成分（イ）、成分（ロ）及び成分（ハ）の共重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アソビスイソブチロニトリル等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行えばよく、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法のいずれの方法でもよい。これらのうち、特に溶液重合法は、得られるグラフト共重合物の分子量を最適範囲に調整することが容易であるため好ましい。用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を組合わせて用いることができる。重合反応は、成分（イ）のエステルの融点以上の温度、一般には

50～180℃、特に60～130℃の範囲内で行うのが好ましく、この条件下において5～10時間程度で完結させることができる。

【0029】本発明の固形状組成物における成分（A）のアクリル-シリコン系グラフト共重合物の配合量は10～40重量％であり、好ましくは20～30重量％である。成分（A）の配合量が10重量％未満では成分（B）及び成分（C）との相溶性が悪くなり、均一な固形状組成物が得られず、また40重量％を超えると共重合物の重い感触が現われ、使用感触が悪くなる。

【0030】本発明で用いられる成分（B）のジメチルポリシロキサンは、直鎖状で、かつ粘度が20センチストークス以下のものである。粘度が20センチストークスを超えると油っぽい感触が現われ、シリコン油特有のさっぱりとした使用感触が損われる。

【0031】このような成分（B）としては市販のものを用いることができ、具体的にはシリコンKF-96(20CS)、シリコンKF-96(10CS)、シリコンKF-96(5CS)（以上、いずれも信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0032】本発明の固形状組成物における成分（B）の直鎖状ジメチルポリシロキサンの配合量は50～85重量％であり、好ましくは60～75重量％である。成分（B）の配合量が50重量％未満ではシリコン油の特性であるさっぱりとした軽い使用感触が損われてしまい、また85重量％を超えると得られる組成物が固形状とならない。

【0033】また、本発明で用いられる成分（C）の固形状炭化水素は、融点が75～125℃の通常化粧品に用いられる固形状炭化水素であれば特に限定されない。固形状炭化水素の融点が75℃未満では、固形状組成物の高温における安定性が充分でなく、また、125℃を超えると加熱溶解時に他の配合成分に悪影響を及ぼすと同時に、固形状組成物が硬くなり使用感が損なわれてしまう。

【0034】このような成分（C）の具体例としては、セレンワックス、フィッシュアトロブワックス、オゾケライト、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エチレン・プロピレンコポリマー等が挙げられる。

【0035】本発明の固形状組成物における成分（C）の固形状炭化水素の配合量は2.5～20重量％であり、好ましくは4～10重量％である。成分（C）の配合量が2.5重量％未満では高温における安定性に問題が生じ、また20重量％を超えると固形状組成物自体が硬くなり、使用感触が好ましくなくなる。

【0036】本発明の固形状組成物は、例えば前述の成分（A）、成分（B）及び成分（C）を加熱溶解して均一に混合し、冷却することにより容易に製造することができる。

【0037】本発明の化粧品は、本発明の固形状組成物

を1~100重量%含有するものであり、固形状組成物をそのまま用いてもよく、使用目的に応じて決定すればよい。また、固形状組成物以外には、通常の化粧料に用いられる成分、例えば油脂、ロウ、前記以外の炭化水素、脂肪酸、高級アルコール、エステル、ラノリン、前記以外のシリコン油等の油剤原料；白色顔料、着色顔料、体質顔料等の粉体原料；金属石ケン、界面活性剤、多価アルコール、高分子化合物、水、その他酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、タール色素、美容成分、香料などを製品種や化粧目的に応じて適宜配合することができる。本発明の化粧料は通常の方法により製造することができる、例えばクリーム、乳液等の顔、手足用の基礎化粧料、塗料、ヘアトリートメント等の頭髪化粧料、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドウ、口紅、アイライナー、マスカラ等のメイクアップ化粧料などとして適用することができる。

【0038】

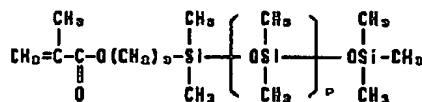
【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に説明する。

【0039】実施例1 固形状組成物

ベヘニルアルコールのメタクリル酸エステル118.4g、メチルメタクリレート13.5g及び下記式で表わされるシリコンマクロマー130g

【0040】

【化9】



【0041】〔式中、pは平均で23.3となる数を示す〕を重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いてトルエン溶液中で溶液重合した。次いでメタノールを用いてアクリル-シリコン系グラフト共重合物を沈澱析出させ、沈澱物を濾別し、乾燥させてアクリル-シリコン系グラフト共重合物235gを得た。以上のようにして得られたアクリル-シリコン系グラフト共重合物35g、粘度5センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン55g及びセレンワックス10gを加熱混合溶解した後、冷却すると均一に固化し、すべり感が非常に良好な固形状組成物が得られた。この固形状組成物は50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

【0042】比較例1

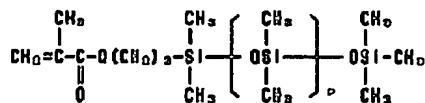
粘度5センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン55g及びセレンワックス10gを加熱混合溶解したところ、均一に溶解せず、わずかに白濁した。これを更に分散した後、冷却したが、均一に固化しなかった。このものは、使用感が満足のものではなく、また指等で強く圧迫するだけでシリコン油が排液された。

【0043】実施例2 固形状組成物

実施例1と同様な方法で、ステアシルメタクリレート162.5g、メチルメタクリレート6g及び下記式で表わされるシリコンマクロマー117g

【0044】

【化10】



【0045】〔式中、pは平均で23.3となる数を示す〕を溶液重合させ、処理してアクリル-シリコン系グラフト共重合物を得た。以上のようにして得られたアクリル-シリコン系グラフト共重合物34g、粘度6センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン51g及び融点80℃のパラフィンワックス15gを加熱混合溶解した後、冷却すると均一に固化し、すべり感が非常に良好な固形状組成物が得られた。この固形状組成物は指等で圧迫してもシリコン油の排液は見られず、また50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

【0046】比較例2

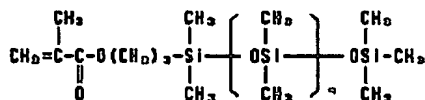
粘度6センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン51g及び融点80℃のパラフィンワックス15gを加熱混合溶解したところ、ほぼ均一に溶解したがわずかに白濁した。これを冷却して固化すると、わずかにシリコン油の排液が見られ、指等で圧迫することにより、より顕著なシリコン油の排液が生じた。

【0047】比較例3

ステアシルアクリレート73.02g及び下記式で表わされるシリコンマクロマー43.94g

【0048】

【化11】



【0049】〔式中、qは平均で20.0となる数を示す〕を、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いてトルエン溶液中で共重合し、実施例1と同様に処理してアクリル-シリコン系グラフト共重合物を得た。以上のようにして得られたアクリル-シリコン系グラフト共重合物30g及び粘度10センチストークスの直鎖状ジメチルポリシロキサン60gを加熱混合溶解すると均一に溶解し、次いで冷却すると均一に固化した。このものは固化直後はシリコン油の排液は見られなかったが、50℃にて放置したところ、組成物が液化し、高温における安定性に欠けるものであった。

【0050】比較例4

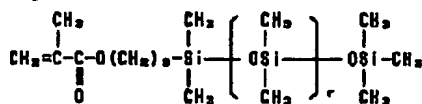
実施例1と同様な方法で、ベヘニルアルコールのメタクリル酸エステル118.4g、メチルメタクリレート13.5g及

9

び下記式で表わされるシリコーンマクロマー258.8g

【0051】

【化12】



【0052】〔式中、rは平均で50.0となる数を示す〕を、溶液重合させ、処理してアクリル-シリコーン系グラフト共重合物318gを得た。以上のようにして得ら\*10

(処方)

実施例3 実施例4 実施例5  
(重量%) (重量%) (重量%)

1)アクリル-シリコーン系グラフト共重合物

(実施例1で得たもの)

35 25 30

2)直鎖状ジメチルポリシロキサン

(6センチストークス)

55 70 65

3)合成ワックス\*

10 5 -

4)パラフィンワックス\*

- - 5

\*1 エチレン・プロピレンコポリマーワックス 融点105℃

\*2 フィッシュアトロープワックス 融点110℃

(製法) 実施例3、4、5とも、成分1)~4)を加熱混合して均一に溶解した後、冷却すると均一に固化した。これは指等によって圧迫してもシリコーン油の排液は見られず、すべり感等の感触も良好であった。また、いずれ※

※も50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

【0054】実施例6 サンカットスティック

(処方)

(重量%)

1)固形状組成物(実施例1で得たもの)

85

2)ワセリン

5

3)微粒子酸化チタン

5

4)紫外線吸収剤

3

5)デカメチルシクロペンタシロキサン

2

6)香料

適量

(製法)

トスティックとした。

I) 1)~5)を加熱混合し、ロールミルで均一分散した。

【0055】実施例7 ファンデーション

II) I)に6)を加えスティック状に溶融成型してサンカット

(処方)

(重量%)

1) 固形状組成物(実施例3で得たもの)

70

2) ワセリン

5

3) トリオクタン酸グリセリル

2

4) ロジン酸ペンタエリスリトール2%処理酸化チタン\*

10

5) 着色無機顔料

4

6) マイカ

2

7) タルク

2

8) グリセリン

0.5

9) 紫外線吸収剤

2.0

10) 防腐剤

0.5

11) 美肌成分

1.0

12) 香料

1.0

## 11

\*3 酸化チタン9.8g、ロジン酸ペンタエリスリトール0.2g及びイソプロピルアルコール20gを加熱均一混合後、イソプロピルアルコールを減圧留去したもの。

(製法)

I) 1)、2)、3)、9)を加熱混合した。

(処方)

1)固形状組成物(実施例5で得たもの)	
2)有機着色顔料	
3)雲母チタン	
4)酸化鉄雲母チタン	
5)マイカ	
6)精製ラノリン	
7)紫外線吸収剤	
8)酸化防止剤	
9)香料	

(製法) I) 1)~9)を加熱ロールミルにて均一分散した。

II) I)を容器に熔融充填し、アイシャドウとした。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したごとく、本発明の固形状組成物は、シリコーン油を多量に含有しながら分離・排液等の現象を生じず高温安定性が良好で、べたつかず、な

## 12

II) 4)、5)、6)、7)、8)を混合した。

III) II)をI)に加え加熱ロールミルにて均一分散した。

IV) III)に10)、11)、12)を加え均一混合後、容器に熔融充填し、ファンデーションとした。

【0056】実施例8 アイシャドウ

(重量%)

80
7.2
5.0
2.3
1.5
1.0
2.0
1.0

適量

めらかでさっぱりとした感触を有し、極めて有用な性質を具備したものである。

【0058】従って、この固形状組成物を含有する本発明の化粧料は、べたつかず、なめらかでさっぱりとした優れた使用感触を有し、かつ高温安定性が良好なものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】しかしながら、シリコーン油は概して他の化粧品用油剤との相溶性が悪く、シリコーン油を均一に溶解し安定に化粧料中に配合するのは困難であるという欠点を有していた。特にシリコーン油の特性を効果的に発揮させるべく多量に含有せしめると、経時的に分離・排液等の現象を招くという問題があった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

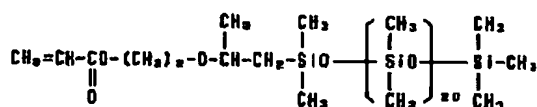
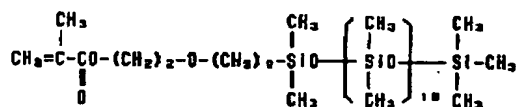
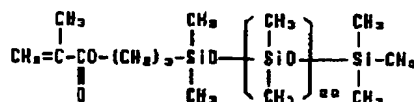
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【化8】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】このような成分(B)としては市販のものを用いることができ、具体的にはKF-96 20cs、KF-96 10cs、KF-96L 5cs(以上、いずれも信越化学工業社製)等が挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】実施例3～5 固形状組成物

実施例1で得られたアクリル-シリコン系グラフト共\*  
(処方)

\*重合物を用いて、下記処方に従い固形状組成物を作成した。

	実施例3 (重量%)	実施例4 (重量%)	実施例5 (重量%)
1) アクリル-シリコン系グラフト共重合物 (実施例1で得たもの)	35	25	30
2) 直鎖状ジメチルポリシロキサン (6センチストークス)	55	70	65
3) 合成ワックス*1	10	5	—
4) パラフィンワックス*2	—	—	5
*1 エチレン・プロピレンコポリマーワックス 融点105℃			
*2 フィッシュートロシェブワックス 融点110℃			

(製法) 実施例3、4、5とも、成分1)～4)を加熱混合して均一に溶解した後、冷却すると均一に固化した。これは指等によって圧迫してもシリコン油の排液は見られず、すべり感等の感触も良好であった。また、いずれも50℃にて放置しても固化状態はまったく変化しなかった。

※【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

※ 【0055】実施例7 ファンデーション

(処方)

	(重量%)
1) 固形状組成物(実施例3で得たもの)	70
2) ワセリン	5
3) トリオクタン酸グリセリル	2
4) ロジン酸ペンタエリスリトール2%処理酸化チタン*3	10
5) 着色無機顔料	4
6) マイカ	2
7) タルク	2
8) グリセリン	0.5
9) 紫外線吸収剤	2.0
10) 防腐剤	0.5
11) 美容成分	1.0
12) 香料	1.0

\*3 酸化チタン9.8g、ロジン酸ペンタエリスリトール0.2g及びイソプロピルアルコール20gを加熱均一混合後、イソプロピルアルコールを減圧留去したもの。(製法)

1) 1)、2)、3)、9)を加熱混合した。

1) 4)、5)、6)、7)、8)を混合した。

1) 1) 1)を1)に加え加熱ロールミルにて均一分散した。

1) 1) 1)に10)、11)、12)を加え均一混合後、容器に溶融充填し、ファンデーションとした。